

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004547627

WPI Acc No: 1986-050971/*198608*

XRAM Acc No: C86-021414

XRPX Acc No: N86-037277

**Electrophotographic toner - contains a bisphenol deriv. as charge
controlling agent**

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 61003149 | A | 19860109 | JP 84122053 | A | 19840615 | 198608 B |
| JP 92016109 | B | 19920323 | JP 84122052 | A | 19840615 | 199216 |

Priority Applications (No Type Date): JP 84122052 A 19840615; JP 84122053 A
19840615

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 61003149 | A | | 6 | | |
| JP 92016109 | B | | 8 | | |

Abstract (Basic): JP 61003149 A

Toner contains cpd. of formula (I) as charge controlling agent. In
(I), R1-4 each is H, 1-8C alkyl, allyl or halogen; and X is -S-, -SO2-
or CR5R6, where R5 and R6 each is H or 1-8C alkyl.

Colouring agent, binder resin and (I) are kneaded in fused
condition using heater kneader etc., cooled to solidify and ground to
fine particles having size of 1-50 microns by jet mill, ball mill etc..
Suitable colouring agents include C.I. Pigment Yellow 142, C.I. Solvent
Red 179, C.I. Solvent Blue 105, C.I. Disperse Yellow 114, carbon black
etc.. Suitable binder resins include acryl resin, polystyrene,
styrene-methacrylate copolymer, epoxy resin, polyester resin etc..
Pref. addn. amt. of (I) is 0.5-10 pts. wt. per 100 pts.wt. of binder.

ADVANTAGE - Since (I) is colourless, hue required of toner can be
obtd. with ease by using dye or pigment properly and (I) has no
influence on original hue of dye or pigment. Charging capacity of (I)
ranges from 90 to 100 micro c/g (cf. 40-50 micro c/g in case of metal
complex of salicylic acid, and 70-80 micro c/g in case of dye of 2:1
metal complex type) and the resulting toner can provide very clear
image. The toner has excellent moisture resistance, does not generate
background stain and does not cause pollution problem due to absence of
heavy metals. (6pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; CONTAIN; BISPHENOL; DERIVATIVE;
CHARGE; CONTROL; AGENT

Derwent Class: A18; A89; E14; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): C07C-039/36; G03G-009/08;
G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E10-A10B; E10-E02D1; E10-E02D4; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

Plasdoc Codes (KS): 0231 2332 2806 2808 0304 0486 1282 1291 0306 0502

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 055 056 074 081 143 144 226 392 394 609 658 659 688 725

002 014 034 04- 055 056 074 077 081 27& 392 394 609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C316 G013 G014 G015 G017 G019 G100 H4 H402 H442 H594 H600 H602 H603
H608 H609 H641 H642 H643 H721 H722 H723 H8 K442 M1 M121 M132 M142
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M231 M232
M233 M240 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320
M321 M331 M333 M340 M342 M414 M510 M520 M532 M540 M781 M903 Q348
R036

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-3149

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月9日

G 03 G 9/08
C 07 C 39/367

7381-2H
7311-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭59-122052

⑰ 出 願 昭59(1984)6月15日

⑱ 発 明 者 進 藤 成 人 与野市上落合1039
⑲ 発 明 者 細 井 啓 臣 浦和市文蔵1-10-20
⑳ 発 明 者 新 本 昭 樹 与野市上落合1090
㉑ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

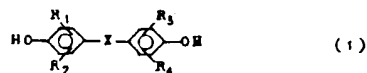
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。



(式(1)中 R₁, R₂, R₃, R₄ は H, 炭素数 1~8 のアルキル, アリル又はハロゲンを、又 X は -B-, -SO₂- 又は $\begin{matrix} R_5 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_6 \end{matrix}$ (R₅, R₆ は H, 又は炭素数 1~8 のアルキルを表わす)を各々表わす)

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電子写真用トナーに関する。

「従来の技術」

静電気を利用した、静電記録、静電印刷、静電写真等の画像形成プロセスは酸化亜鉛、酸化カド

ミウム、セレン等を Al、紙等の基材上に塗布することによつて得られた感光体上に光像によつて静電潜像を形成する過程とトナーと称される 10~50μm 調整された増色微粒子をキャリアー(鉄粉、ガラスビーズ、Al 粉、等)により摩擦帯電させ、該静電潜像に作用せしめ、顕像化させる過程から構成されている。このプロセスで用いられる現像用トナーは、静電潜像の極性とは反対の電荷が保持される必要がある。

一般にトナーと称される増色微粒子は、バインダー樹脂を主体に増色剤、荷電制御剤等から構成されており、この内キャリアーとの摩擦帯電による電荷の保持及びトナーの荷電特性を制御する働きを持つ荷電制御剤は、トナー成分中特に重要な成分である。荷電制御剤を使用せず、増色剤とバインダー樹脂のみによつて調製されたトナーでもキャリアーとの摩擦によつて電荷を保持せしめることは可能であるが、その帯電性が劣るため、かぶり現象が起き、極めて劣った画像しか得ることが出来ない。有電性に加えトナーに要求される品質

特性として、経時安定性、流動性、定着性等に優れていることが要求されるが、これらはいずれも用いられる荷電制御剤によつて大きく影響されるものである。

従来トナー用荷電制御剤としては、負荷電制御剤として2:1型含金錯塩染料(特公開45-26478、同41-201531)フクロシブニン染料(特開昭52-45931)、サリチル酸の金属錯体(特開昭53-122726)、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体(特公開59-7384)、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、各種4級アミン(特電気学会誌1980第4巻P-144)が知られているが、これらを制御剤として用いたトナーは、帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を十分に満足させるものではない。例えば負荷電制御剤として知られている2:1型含金錯塩染料を用いたトナーは、帯電量については実用レベルにあるものの蓋材に対する付着性が劣り、かつ耐湿性を十分に満足しない為に経時安定性が悪く、その結果、反復画像形成能が劣る欠点をもっている。

成能が劣る欠点をもっている。

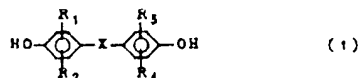
更に2:1型含金錯塩染料は、本質的にそれ自体、黒を中心とした色相を有している為、極めて限定された色相のトナーにしか使用出来ない欠点がある。無色に近い負荷電制御剤として芳香族ダイカルボン酸の金属錯体が挙げられているが(特公開59-7384)このものは完全な無色とはなり得ない点や、帯電量が2:1型含金錯塩染料に比べて劣る欠点がある。更にこれらはいずれも重金属を含んだ化合物であることから環境汚染の危険がある。又従来のトナーを用いてえた画像は合成樹脂及びそのシート又はフィルム等と接触するとそれらに含有される可塑剤によつて画像が乱れて白濁汚染をおこすという欠点をもっている。

「発明が解決しようとする問題点」

無色で適用範囲の広い荷電制御剤で、帯電性、経時安定性にすぐれ又えられた画像の白濁汚染性が良好なトナーの開発が望まれている。又環境汚染防止の観点から重金属を含まない荷電制御剤が望ましい。

「問題点を解決する為の手段」

本発明者らは前記したような希望を満たすトナーを開発すべく鋭意努力した結果式(1)



(式(1)中 R_1, R_2, R_3, R_4 は H、炭素数1~8のアルキル、アリル又はハロゲン、又 X は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 又は $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_4 \end{array}$ (R_3, R_4 は H 又は炭素数1~8の

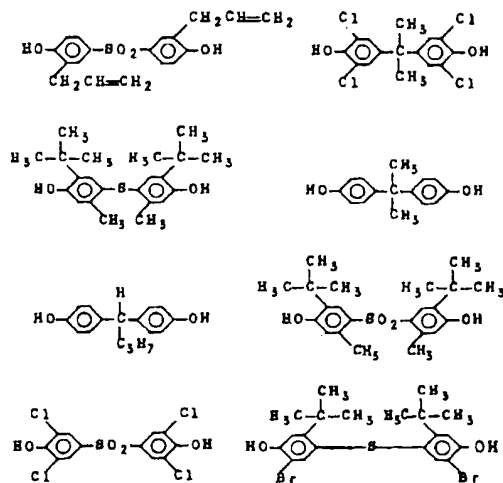
アルキルを表わす)を各々表わす)

で表わされる化合物をトナーに含有せしめるとトナーの帯電性、経時安定性、白濁汚染性が大幅に改善されることを見出し本発明を完成させた。

式(1)の化合物は荷電制御剤として働き、このものはバインダー樹脂との相溶性が良好でありトナーに含有せしめられた場合トナーの比帯電量が高くかつ耐湿性に基づく経時安定性にすぐれるので、反復画像形成能が非常にすぐれている。又式(1)の化合物は無色であることから、着色剤の併用に

より、トナーの色相を任意に変えることが出来る。さら2:1型含金錯塩染料等の含金錯化合物は環境汚染の危険性を含んでいるのに対し式(1)の化合物は重金属を含まず環境汚染のおそれほとんどないことも大きな特徴である。

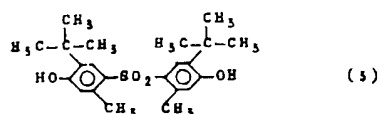
本発明で用いられる式(1)の化合物の具体的な例としては、次のようなものが挙げられる。



更に、前記のキャリアーとトナーを混合したものを用いて混合直後と100%湿度中に1週間放置したあとで、複写機(RICOPY PT-5050 鶴りコー製)にて5000枚コピーしたところ、混合直後と1週間放置後のトナーとでは、コピー枚目及び5000枚目の間にまったく差のない階調性に優れた鮮明な画像が得られた。

実施例2

| | |
|---|------|
| スチレンオリゴマー樹脂 | 100部 |
| Kayaset Yellow E-L2R (C.I. Pig. Y-142 日本化薬製) | 2部 |
| 酸化ナフテン(ダイベークA-100 石原重信製) | 0.5部 |
| 式(3)で示される化合物 | 5部 |



を加熱ミキサーにて溶解混合し、冷却後ハンマーミルにて粗粉砕し次いで分級装置のついたジェットミルにて5~10μmに粉砕、分級しトナーを得た。得られたトナーについて実施例(1)と同様

に下し、通過乾燥することにより粗粒子のトナーを得る。このものを更にボールミルにて20時間粉砕し5~10μmの大きさに分級し、トナーを得た。本トナーを用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し複写機(FUJI XEROX 3500)により5000枚コピーを行い5000枚目のコピーについて汚染性テスト^{*}を実施したところ下記の結果を得た。

| | 汚染性テスト |
|----------|--------|
| 実施例3のトナー | 4~5級 |

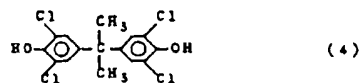
(注) 汚染性テスト: JIS L-0825 に基づき、

字盤型摩擦試験機にて5000枚目のベタ画像上を軟質塩化ビニル白色シート(ポリ塩化ビニル樹脂50部、シオクテルフタレート45部、酸化ナフテン5部で構成されたもの)で100回摩擦する。摩擦後の塩化ビニルシートの汚染度をJIS汚染用グレースケールにて判定した。判定値は1~5級の5段階表示で数値が大きいほど汚染が少

す。Kヤリヤーと混合したあとブローオフ装置にて100%湿度中1週間放置前後の比荷電量を測定したところそれぞれ $-2.6 \mu\text{C/g}$ 、 $-2.4 \mu\text{C/g}$ であつた。又実施例(1)と同様に、この現像用トナーを用いてコピーしたところ着色剤のKayasetをYellow E-L2R 本来の色相である鮮明な黄色の画像が得られ、式(3)の化合物が着色剤本来の色相を何ら阻害しないことが認められた。更に5000枚の連続複写でも複写画像の品位低下がなく、優れた画像のコピーがえられた。

実施例3

| | |
|-----------------------|------|
| スチレン-アクリル酸エチルエステル共重合物 | 100部 |
| カーボンブラック | 10部 |
| 式(4)で示される化合物 | 5部 |



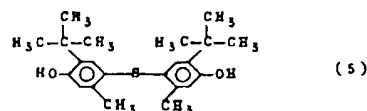
を1000部のアセトンに溶解(カーボンブラックは分散状態)させ、希薄に2時間攪拌する。次いでこの混合液を10000部の水中へ、室温下

ないことを意味する。

表から明らかなように式(4)を用いたトナーは汚染性が良好であり(5000枚目)又1枚目と5000枚目のコピーを比較しても連続複写における品位の低下は認められず画像の鮮明なコピーがえられた。

実施例4

| | |
|--|------|
| エポキシ樹脂 | 200部 |
| Kayaset Blue PR (C.I. Sol. B-105 日本化薬製) | 5部 |
| 酸化ナフテン(ダイベークR-820 石原重信製) | 0.5部 |
| 式(5)で示される化合物 | |



をまずボールミルにて混合粉砕し、次いで加熱ミキサーにて溶解混合し、冷却固化後、分級装置のついたジェットミルにて粉砕分級し5~10μmのトナーを得た。

実施例(1)と同様の処理をしてえた現像用トナ

一の100多度中1通開放電時該の比荷電量を測定したところ、それぞれ $-19.0 \mu\text{C/g}$ 、 $-19.0 \mu\text{C/g}$ であつた。

更にこの現像用トナーを用いて実施例1と同様に複写を行つたところ着色剤である~~Blue PR~~^{Kayase}Blue PR本来の色相を有した鮮明な、階調の高い画像を得た。又5000枚複写したときの初めと終りのコピー画像に品位差はまったく認められなかつた。

実施例5～11

表1の構造式の欄に示される化合物及び着色剤を用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し比荷電量を測定し、又複写してえられた画像の汚染性テストを実施した。その結果を表1に示した。

いずれの化合物を用いたトナーも比荷電量の変化が小さく即ち経時安定性がよくえられた画像の汚染性が非常にすぐれていた。

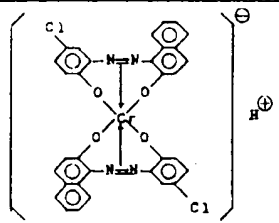
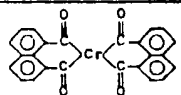
尚、表(1)中比荷電量($\mu\text{C/g}$)は100多度中1通開放電前(A)及び後(B)の測定値である。又汚染性テストは実施例3と同様に実施した時の

測定値を表わす。

表 (1)

| 実施例 | 構造式 | 着色剤 | トナーの色相 | 比荷電量 | | 汚染性テスト (級) |
|-----|-----|--------------------------|--------|-------|-------|---------------|
| | | | | A | B | |
| 5 | | カーボンブラック | 黒色 | -17.0 | -16.5 | 4-5 |
| 6 | | 酸化チタン C.I. PIG. Y-147 | 黄色 | -20.0 | -20.0 | 4-5 |
| 7 | | 酸化チタン C.I. PIG. R-144 | 赤色 | -21.5 | -20.0 | 4-5 |
| 8 | | 酸化チタン C.I. PIG. B-15 | 青色 | -18.5 | -18.5 | 4-5 |
| 9 | | カーボンブラック | 黒色 | -19.0 | -18.0 | 4-5 |
| 10 | | 酸化チタン C.I. DIS Y-114 | 黄色 | -17.8 | -17.2 | 4-5 |
| 11 | | カーボンブラック | 黒色 | -16.4 | -17.8 | 4-5 |

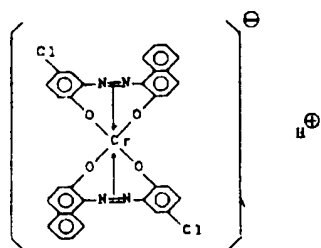
表(1)の続き

| | 構 造 式 | 着 色 剤 | トナーの 色相 | 比帯電量 | | 汚染性テスト (級) |
|-------|---|--------------------------|------------|-------|------|---------------|
| | | | | A | B | |
| 比較例 1 |  | カーボンブラック | 黒色 | -19.0 | -2.0 | 1-2 |
| 比較例 2 |  | 酸化チタン C.I. Pig. Y-142 | 最汚染 黄色 | -6.4 | -5.0 | 4 |

比較例 1

実施例 1 における式 (2) で示される化合物の代わり以下記構造式の 2 : 1 Cr 錯塩染料を用いて実施例 1 と同様に処理をして現像用トナーを調製した。このものの比帯電量及びそれを用いて得られた画像の汚染性テストの結果は前表 (1) の如くであつた。又この現像用トナーを用いて実施例 1

と同様に 5000 枚コピーしたところ 1 枚目の画像濃度に比べ 5000 枚目はかぶり現象が起き、鮮明さに欠けたものであり、連続複写での品位の低下が認められた。

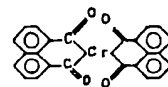


(特開昭 52-45931 に記載の化合物)

比較例 2

実施例 2 における (3) 式で示される化合物の代わり以下記構造式で表わされるダイカルボン酸の金属錯体を用いて実施例 2 と同様に処理して現像用トナーを調製した。この現像用トナーを用いて実施例 1 と同様にコピーをしたところ緑味の強い汚染の黄色の画像が得られた。実施例 2 の画像に比べると、明らかに画像濃度が低く、鮮明さに欠

けるものであつた。なおこの現像用トナーの比帯電量及びえられた画像の汚染性テストの結果は前表 (1) の如くである。



(特開昭 59-7384 の実施例 1)

以上の比較試験から式 (1) の化合物を含有したトナーは比帯電性が大きくかつその経時安定性が良好であるという 2 つの特性を兼ねそなえているという点で公知のトナーに優れていることが明らかである。又画像の汚染性が小さいという点でも本発明のトナーは公知のトナーよりすぐれていることがわかる。

特許出願人 日本化薬株式会社